

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-057285

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C02F 1/463

C02F 1/465

C02F 1/58

(21)Application number : 03-337314

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS
CORP

(22)Date of filing : 19.12.1991

(72)Inventor : KUBOTA YASUHIRO
SUGAWARA YUKIMITSU
UEDA AKIRA

(30)Priority

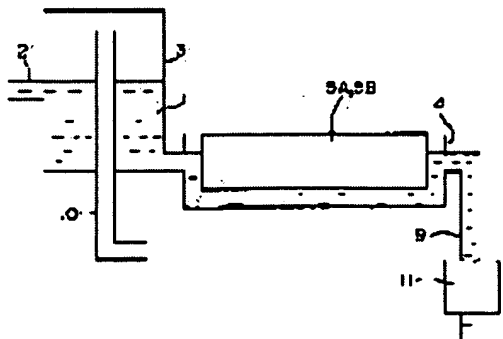
Priority number : 03157180 Priority date : 27.06.1991 Priority country : JP

(54) METHOD FOR REMOVING SILICA IN AQUEOUS SOLUTION AND RECOVERING VALUABLE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To continuously remove silica (SiO_2) from an aq. soln. contg. silica such as geothermal hot water, to prevent the formation of silica scales in the soln. passage and to separate and recover various valuable elements dissolved in the soln.

CONSTITUTION: The geothermal hot water 1 separated from steam in a separation tank 3 is passed through a reaction passage 4, a current is intermittently applied between the electrodes 5A and 5B set in the passage 4 at regular time intervals, and the hydroxide of the metal constituting the anode between the electrodes 5A and 5B is repeatedly formed and removed. Since silica and various valuable



elements are occluded in the hydroxide, the hydroxide is recovered by a filter 11, and the valuable elements are recovered from the hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of 18.07.2000 rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-57285

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

| | | | | |
|--------------------------|-------|---------------|---------------|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 2 F | 1/463 | | | |
| | 1/465 | | | |
| | 1/58 | CDW H 7158-4D | | |
| | | 7158-4D | C 0 2 F 1/ 46 | 1 0 2 |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

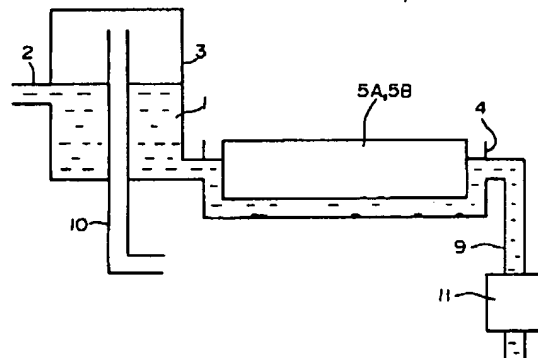
| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-337314 | (71)出願人 | 000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)12月19日 | (72)発明者 | 窪田 康宏 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平3-157180 | (72)発明者 | 菅原 幸光 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内 |
| (32)優先日 | 平3(1991)6月27日 | (72)発明者 | 上田 晃 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内 |
| (33)優先権主張国 | 日本(J P) | (74)代理人 | 弁理士 志賀 正武 (外2名) |

(54)【発明の名称】 水溶液中のシリカ除去法および有価元素回収法

(57)【要約】

【目的】 地熱熱水を始めとするシリカ(SiO_2)含有水溶液からシリカを連続的に除去し、前記水溶液の流路におけるシリカスケールの生成を防止するとともに、前記水溶液中に溶存する各種有価元素を分離、回収する。

【構成】 分離槽3で水蒸気と分離された地熱熱水1を反応流路4に流しながら、反応流路4に設置された電極5A、5B間に一定間隔で断続的に通電し、電極5A、5Bのうち陽極をなす物質の水酸化物の生成と離脱とを繰り返して行う。前記水酸化物にはシリカおよび各種有価元素が凝集されているので、この水酸化物を濾過装置11により回収し、更に、回収された前記水酸化物から前記各種有価元素を回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカを含有する水溶液に少なくとも一対の電極を接触させ、更にこの電極間に一定間隔で断続的に通電して、前記電極をなす物質の水酸化物とともに凝集させることを特徴とする水溶液中のシリカ除去法。

【請求項2】 上記電極に用いられる材質として、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、鉛、チタン、ニッケル、およびコバルトから選択される金属またはその合金を用いることを特徴とする請求項1記載の水溶液中のシリカ除去法。

【請求項3】 前記水酸化物とともに、シリカに加え、Ⅰ族、Ⅱ族、Ⅴ族およびⅥ族元素から選択される前記水溶液中の有価元素を凝集させることを特徴とする水溶液中の有価元素回収法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、地熱熱水を始めとする、シリカ(SiO_2)を含有する水溶液からシリカを分離し、前記水溶液の流路におけるシリカスケールの生成を防止するとともに、前記水溶液中に溶存する各種有価元素を分離、回収する水溶液中のシリカ除去法および有価元素回収法に関する。

【0002】

【従来の技術】地熱発電は、地中の高温地熱流体を噴出させ、分離された水蒸気を用いて発電を行うものであるが、この場合、水蒸気とともにシリカを500~1000mg/lの濃度で含む地熱熱水が噴出する。噴出した地熱熱水は、地下還元弁を経て地中に還流されるが、前記地熱流体の温度が250℃~350℃であるのに対し前記地熱熱水の温度が97℃~98℃と低温であるため、前記地熱熱水におけるシリカの溶解度が相対的に低下し、しかも前記水蒸気との分離に伴いシリカが濃縮されることから、前記地熱熱水に含まれるシリカの一部は過飽和状態となる。

【0003】この過飽和シリカはシリカスケールとして地熱発電所内の熱水経路や地下還元井の内壁等に析出しやすく、その結果熱交換器の熱効率低下や前記熱水経路の閉塞、あるいは前記地下還元井の容量減少等の原因となっている。しかも、析出したシリカは前記内壁等に強固に付着して除去が困難であることから、シリカの析出が進行した場合には、発電所の運転を停止して前記熱水経路あるいは地下還元井を交換しなければならない。このように、前記地熱熱水中におけるシリカの存在は、前記地熱熱水の利用上大きな障害となっている。

【0004】そこで、前記地熱熱水中のシリカを予め除去すれば、前記熱水経路や前記地下還元井におけるシリカスケールの析出が防止されるため、従来より多くの研究がなされている。

【0005】ここで、これら従来のシリカ回収法は、ほぼ以下の三種類に大別される。

(1) 限外濾過膜法：特開昭60-94198号公報、特開昭63-1496号公報、および特開昭63-2805号公報等に開示されている方法で、前記地熱熱水中のシリカにシリカシード等の薬液を添加してコロイド状とした後、ポリ塩化ビニル等からなる限外濾過膜を用いて濾過し、濾過膜上の残渣を回収することによりシリカの除去を行うものである。

【0006】(2) 吸着法：特開昭59-16588号公報、特開昭60-114391号公報、および特開昭59-13919号公報等に開示されている方法で、前記地熱熱水に吸着剤(チオエーテル重合体等の有機溶媒、または、カルシウム、マグネシウム等を含有する金属化合物や活性アルミナ等)を添加するものである。同方法においては、添加物とシリカと重合させるか、上記添加物の加水分解の結果生じた二次生成物の水酸化物とともに沈殿したシリカを除去する。

【0007】(3) 浮上分離法：前記地熱熱水にシリカ捕収剤を含む発泡性液剤を添加し、発生した気泡の表面に微細なシリカ粒子を吸着させて、泡層として除去する方法である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記各方法のうち限外濾過法においては、濾過膜が容易に目詰まりを起こすためその都度洗浄もしくは交換する必要があり、除去率も数%にすぎないことから、除去効率が低く、除去に必要な経費が増大するという問題があった。

【0009】また、吸着法は、シリカの除去率は高いものの、特殊な薬剤を使用する必要があり、特に、有機溶媒を用いた場合には添加する有機溶媒が高価であるため経済性の点で問題があった。更に、浮上分離法では、除去効率を高めるために、pH調整その他の方法により、予めシリカの重合および凝集を促進させておく必要があり、工程が複雑となっていた。

【0010】一方、シリカを含有する水溶液に電極を接触させ、この電極間に数百mA程度の電流を通電すると、前記電極のうち陽極が溶解して水酸化物が形成され、しかも、この水酸化物とともに前記水溶液中のシリカが凝集することが知られている。この方法によれば前記水溶液中のシリカ濃度を比較的容易に低下させることが可能であるが、通電に伴い前記陽極の表面が前記水酸化物で覆われて除去効率が次第に低下し、最終的には前記電極間の導通が不可能となる場合があることから、前記陽極表面を覆う前記水酸化物を定期的に除去しなければならない、シリカの除去を連続的に行うことができないという問題があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記地熱熱水等シリカを含有する水溶液に電極を接触させ、当該電極間に一定の間隔で断続的に通電することにより、前記電極のうち陽極を溶解させ、前記電極をなす物質の水酸化

物とともにシリカおよびⅠ族、Ⅱ族、Ⅲ族、Ⅳ族およびⅤ族元素から選択される前記水溶液中の有価元素を凝集させ、更に前記水酸化物より当該有価元素を回収する前記水溶液中のシリカ除去法および有価元素回収法である。

【0012】

【作用】本発明によれば、地熱熱水を始めとするシリカ含有水溶液に電極を接触させ、この電極に通電することにより、二次的に生成された水酸化物にシリカが凝集し、その結果、前記水溶液中のシリカが効率よく除去される。

【0013】

【実施例】以下、図面に基づき本発明の実施例について更に詳しく説明する。本発明におけるシリカ除去設備の基本的な構成を図1ないし図3に示す。図1ないし図3において、符号3は円筒状をなす分離槽で、その側面には導入管2が接続されている。また、分離槽3の下端をなす円形部の中心には下方から上方に向けて蒸気移送管10が挿入され、その一端は分離槽3内において地熱熱水1が混入しない位置に開口している。また、蒸気移送管10の他端は発電設備（図示せず）に接続されている。

【0014】分離槽3はU字溝状をなす反応流路4の先端に接続され、反応流路4内には各々長方形平板状をなす陽極と陰極からなる一対の電極5A、5Bが配設されている。また、電極5A、5Bの位置は、反応流路4に地熱熱水1を流した場合電極5A、5Bの下部が地熱熱水1に浸漬されるような位置となっている。

【0015】電極5A、5Bの上端にはスイッチ7を経て電源8が接続されており、スイッチ7には自動開閉機構（図示せず）が備えられている。この自動開閉機構は一定の間隔で自動的に通電を行うもので、通電および通電停止の時間は任意に設定可能となっている。そして、反応流路4の後端には還元管9が接続され、還元管9は更に濾過装置11を経て地下還元井（図示せず）に接続されている。

【0016】地中より噴出した地熱熱水1は導入管2を経て分離槽3内に貯留された後、渦流となって反応流路4に流入し、反応流路4において電極5A、5Bと接触しつつ還元管9へと向かう流れを形成する。この状態でスイッチ7をONにすると、電源8より供給された電流により、地熱熱水1を介して電極5A、5B間が導通し、電源8と電極5A、5B間に回路が形成されるとともに、電極5A、5Bのうち陽極が溶解し、前記陽極の表面に、前記電極をなす物質の水酸化物からなる凝物が生成する。また、この凝物には、前記水酸化物とともに地熱熱水1中に含まれるシリカおよび他の有価元素が凝集する。

【0017】ところで、上記の通りスイッチ7には自動開閉機構が備えられているため、スイッチ7をONにし

た後一定時間が経過すると、前記自動開閉機構の作用により通電が自動的に停止される。すると、通電の停止に伴い、前記陽極の表面に生成した前記凝物が反応流路4内における地熱熱水1の流れにより前記陽極の表面から離脱し、更に地熱熱水1とともに反応流路を通して還元管9に流入し、濾過装置11において地熱熱水1と分離される。

【0018】そして通電停止後一定時間が経過すると、前記自動開閉機構の作用により通電が再開され、前記陽極の周囲に、再度前記電極をなす物質の水酸化物からなる凝物が形成される。このように、スイッチ7をONにすると、電極5A、5Bへの通電が一定間隔で断続的に繰り返され、それに伴い前記陽極の表面では水酸化物の生成と離脱とが繰り返される。

【0019】その結果、地熱熱水1中に溶存するシリカの大部分は前記凝物に凝集されて濾過装置11において分離されるため、濾過装置11から排出された地熱熱水1は、シリカをほとんど含まない状態で還元管9を経て前記地下還元井から地中に還元される。従って、熱水経路や前記地下還元井においてシリカスケールが生成することはない。一方、前記の通り、回収された凝物にはシリカ以外にも種々の有価元素が凝集しているため、溶融電解法等の方法を用い、前記凝物よりこれらの元素を回収して利用することができる。

【0020】しかも、通電が断続的に行われ、それに伴い前記陽極の表面において前記水酸化物の生成と離脱が繰り返されるため、前記陽極の表面が前記水酸化物で被覆されることはなく、従って、上記のシリカ除去設備を長時間連続的に稼働させた場合でも、電極5A、5B間の導通が不可能となることはない。

【0021】なお、地熱熱水1とともに噴出した水蒸気は、分離槽3で地熱熱水1と分離された後、蒸気移送管9を経て前記発電設備に移送され、発電に利用される。

【0022】ここで、電極5A、5Bに用いられる材質としては、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、コバルト、チタン、カルシウム、およびマグネシウムから選択される金属またはその合金が用いられるが、必要に応じ、それ以外の素材を用いてもよい。

【0023】また、通電時における電流の大きさならびに通電/通電停止の間隔は、上記凝物が生成されるような条件とする他、電極5A、5Bの形状および大きさ、電極5A、5B間の距離、反応流路4の容積、等の条件は、反応流路4内における地熱熱水1の流速、地熱熱水1の温度、および地熱熱水1中のシリカの濃度ならびに他の金属イオンを始めとする混合物の有無等の条件により任意に設定される。

【0024】なお、図1のシリカ除去設備においては、反応流路4の断面形状を、図2に示すようなU字溝状としたが、図3に示すように、流路の断面形状を管状とし、この反応流路4A内に電極5A、5Bを設置しても

よい。更に、除去部6を複数個設け、地熱熱水1が各除去部6を順次通過するに依り、地熱熱水1中のシリカが段階的に除去されるような構成としてもよく、分離槽3に直接電極5A、5Bを設置し、分離槽3内で通電を行ってもよい。更に、前記凝物の生成を促進するため、大型の沈降槽を設けたり、沈降促進剤を併用することも可能である。

【0025】一方、前記陽極の溶解に伴い電極5A、5B間の導通が不可能となった場合には、電極5A、5Bの交換により、再度の導通が可能となっている。

【0026】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、地熱熱水を始めとするシリカ含有水溶液に電極を接触させ、この電極に通電するだけで、二次的に生成された水酸化物にシリカが凝集し、その結果、前記水溶液中のシリカが効率よく除去される。そのため、回収の操作が簡単で、回収に要するコストも大幅に低減され、しかも、特殊な薬剤等を使用することがないので、経済性と安全性が高められる。すなわち、本発明を利用すれば、地熱発電等における地熱熱水中のシリカスケールの生成を、簡単かつ安価に、しかも確実に防止することができる。

【0027】特に、通電を断続的に行うことにより、前記電極が前記水酸化物により被覆されることに伴うシリカ除去効率の低下が防止されるため、前記水溶液中のシリカを長時間にわたり効率的に除去することが可能であ*

＊る。

【0028】更に、前記水溶液に、シリカとともに、I族、II族、V族および六族元素から選択される各種有価元素が溶存する場合には、これら各種有価元素をも前記水酸化物中に凝集することができる。しかも、これらの有価元素はいずれも前記水酸化物より回収し、有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるシリカ除去設備の基本的な構成を示す概念図である。

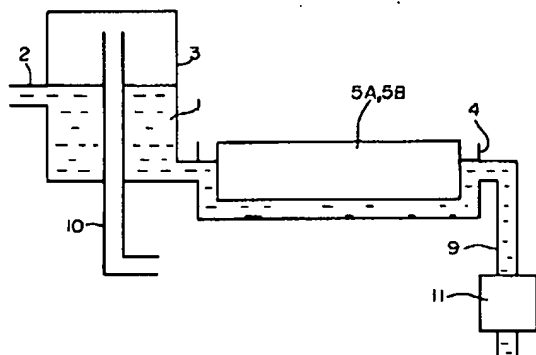
【図2】本発明における反応流路の形状の例を示すシリカ除去部の横断面図である。

【図3】本発明における反応流路の形状の例を示すシリカ除去部の横断面図である。

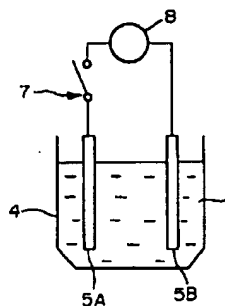
【符号の説明】

- 1 地熱熱水
- 2 導入管
- 3 分離槽
- 4、4A 反応流路
- 5A、5B 電極
- 7 スイッチ
- 8 電源
- 9 還元管
- 10 蒸気移送管
- 11 濾過装置

【図1】



【図2】



【図3】

